

PMWN-PZT계 압전세라믹의 poling에 의한 유전율의 변화 특성

홍종국, 이종섭, 채홍인*, 정수현**, 임기조
 충북대학교 전기공학과, 주성대학 전자재료응용학과*, 대원공대 전기과**

The Trends of Dielectric Constant Variation by Poling of PMWN-PZT Ceramics

J.K.Hong, J.S.Lee, H.I.Chae*, S.H.Jeong**, K.J.Lim
 Chungbuk Nat'l Univ., Juseong College*, Daewon Tech. College**

Abstract - The properties of piezoelectric and dielectric for $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3 - 0.95\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ compositions have been investigated. In the composition of $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3 - 0.95\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$, the values of k_p and $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ are maximized, but Q_m was minimized ($k_p=56.5(\%)$, $Q_m=1130$, $d_{33}=258(\text{pC/N})$, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=1170$). The grain size was suppressed and the uniformity of grain was improved at the 1100(°C). Dielectric constant increase at the Ti rich, but decrease at the Zr rich after poling. Because the dielectric constant after poling is determined by compromising effects between dipole switching and electrostriction inducing stress(dielectric constant increasing factor) and dipole rotation to the poling direction(dielectric constant decreasing factor).

1. 서 론

최근에 산업계에서 세라믹에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 특히 높은 유전율을 이용하는 강유전체 세라믹과 전기-기계 에너지의 변환을 이용한 압전 세라믹은 매우 큰 관심을 받고 있다. 특히 강유전율을 이용하여 지금 산업계에서 매우 중요한 전자 부품으로 각광 받는 MLCC(Multilayer ceramic capacitor)산업이 집적화된 전자회로의 지속적인 소형화의 결과로서 급속하게 증가하고 있다. 또한 이 강유전체 물질이 가지는 압전 특성 때문에 주목을 받고 있다. 세라믹 압전체는 변위소자(actuator), 공진자(resonator), 초음파 진동자, 촉화소자, 압전형 진동센서, 필터 등 다양한 용도를 가지고 있어 수요가 계속 증가하고 있으며, 특히 2000년대를 넘어서면서 압전 변압기를 이용한 압전 인버터(piezoelectric inverter)와 압전 발라스터(piezoelectric ballast)가 많은 관심을 받으며 상품화를 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

위와 같은 세라믹의 많은 응용에는 가장 중요한 것은 세라믹 그 자체의 재료의 우수성이다. 지금까지 사용되어온 주요한 재료로는 modified BaTiO₃와 다양한 다른 titanate계 가 있지만⁽¹⁾, 그러한 재료들은 일반적으로 높은 소결온도(>1300°C)가 요구된다. 그리하여 낮은 온도에서 소결될 수 있는 새로운 종류의 재료인 Pb계 완화형 강유전체가 BaTiO₃ 세라믹스에 비해 높은 유전상수, 완만형 상전이, 상대적으로 낮은 소결온도 때문에 유전, 압전재료로서 관심을 끌고 있다.⁽²⁾

이에, 본 실험에서는 PZT-based 물질에 완화형 강유전체인 PMWN을 완전 고용하여 PMWN-PZT ($\text{PbMn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3 - \text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, 이후 PMWN-PZT라 칭함)계 modified 세라믹의 x에 따른 결정구조의 변화와 상전이(Morphotropic Phase Transition) 거동을 확인하고, 압전·유전적특성과 PMWN-PZT계

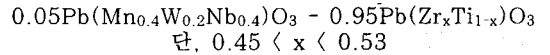
라믹에서의 poling 전·후의 유전율의 변화 경향에 관련하여 고찰하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 시편 제조

2.2.1 시편의 조성

시편의 조성은 아래와 같이 $\text{PbMn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ (이하 PMWN-PZT 이라 함)의 3 성분계로 구성하였다.



제 3의 성분으로 PMWN을 선택한 것은 복합 페로브스카이트 화합물 중에서 PT - PZ계와 완전 고용체를 이루며, 압전성이 크게 되는 결정 구조의 상계계를 형성할 수 있는 $\text{PbMn}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ (PMW)와 전이점이 높기 때문에 제의 큐리점(400°C)을 저하시키지 않는 $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN)를 이용하여 복합 페로브스카이트 화합물을 고려하였다.⁽³⁾

2.2.1 시편 제조 공정

$0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3 - 0.95\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 고용체를 합성하기 위하여 PbO, TiO₂, ZrO₂, WO₃, MnO, Nb₂O₅를 칭량하여 혼합 건조한 후 800(°C)에서 4시간 하소를 행하였다. 하소된 $0.05\text{Pb}(\text{Mn}_{0.4}\text{W}_{0.2}\text{Nb}_{0.4})\text{O}_3 - 0.95\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 분말은 48시간 습식 ball milling을 행하였다.

성형하기 위하여 건조된 분말에 1[wt%]의 PVA 유기 바인더를 첨가하여 열교반하고, 직경 12[mm]의 원판형 또는 48×10 [mm²]의 장방형 물더를 사용하여 CIP(cold isostatic press) 공정으로 성형하였다.

소결은 전기로(Lenton제, UAF15/5) 내에서 1050 - 1200(°C), 4시간 동안 행하였으며 노내의 온도 상승률을 3(°C/min)로 제어하였다.

소결된 원판형 시편은 각각의 표면을 양면 연마기를 이용하여 두께 1[mm], 직경 12[mm]가 되도록 연마하였다. 전극은 은 페이스트를 실크 스크린으로 인쇄한 후, 소부하여 형성시켰다.

완성된 시편은 120(°C)에서 2.5[kV/mm]의 직류 전계를 20분 동안 인가하여 분극 처리하였다.

2.2 X-ray 분석 측정

PMWN-PZT계 세라믹스의 결정구조를 조사하기 위하여 XRD를 이용하여 분석하였다. XRD는 미국 SCINTAG사로서 Cu-K α 선($\lambda=5.406\text{\AA}$)과 Ni 필터를 사용하여 회절각 2 θ° ~70 $^\circ$ 사이에서 조사하였다. 또한, 미세구조의 변화와 소결성을 관찰하기 위해 각 조성별로 소결된 시편의 파단면을 일본 HITACHI사 S-2500C 모델을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 압전 및 유전 특성

Fig. 1 ~ 5는 0.05PbMn_{0.4}W_{0.2}Nb_{0.4}O₃-0.95PbZr_xTi_{1-x}O₃ 조성에서 Zr/Ti의 함량을 변화시키면서 측정된 전기기계 결합 계수(k_p), 기계적 품질 계수(Q_m), 압전 정수(d_{33}), 유전 손실($\tan \delta$) 및 유전율($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$)이다.

Fig. 1, 3, 5에서 보듯이, k_p , d_{33} 과 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 값은 x 의 값이 51/49(0.05PbMn_{0.4}W_{0.2}Nb_{0.4}O₃-0.95PbZr_{0.51}Ti_{0.49}O₃)에서 최대치(k_p : 56.5[%], d_{33} : 258(pC/N), $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$: 1170)를 나타내고 있으며, Fig. 2의 Q_m 값은 최소치(1130)를 보여주고 있다. 이 결과는 순수 PZT의 MPB(Morphotropic Phase Boundary)인 53/47⁽⁶⁾과 비교해 볼 때, PbTiO₃ 쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 이는 PZT계에 PMWN과 같은 복합 페로브스카이트 화합물이 고용될 때, 이방성인 정방정상의 감소에 기인된 결과로 생각된다.⁽⁴⁾ 또한, 최적의 소결 온도는 1100°C이고, 0.05PbMn_{0.4}W_{0.2}Nb_{0.4}O₃-0.95PbZr_{0.51}Ti_{0.49}O₃에서의 큐리 온도가 350°C 정도임을 알 수 있었다.

한편, Fig. 4에서 $\tan \delta$ 는 $x=0.51$ 일 때 가장 높게 나타나고, x 값이 증가하는 능면체쪽이 정방정계 쪽보다 다소 높게 나타나고 있다. 이는 $x=0.51$ 일 때의 MPB 영역에서는 정방정계와 능면정계의 결정의 혼재되는 결정 상전이 영역이므로 분극력의 이동도가 매우 자유로워짐으로써 유전 손실($\tan \delta$)값이 상승하는 것 같다. 능면정계와 정방정계에서도 마찬가지로 현상이 발생하고 있다.

Fig. 5는 분극 전·후의 유전율을 나타내고 있다. 그 결과를 보면, 결정 구조적으로 정방정계와 능면정계에서 확연한 차이를 보이고 있다. 먼저, 정방정계에서는 분극 전보다 분극 후 그 유전율의 상승을 볼 수 있었고, 능면정계에서는 분극 후 유전율이 분극전의 것보다 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 쌍극자(dipole)의 스위칭과 전왜 현상(electrostriction inducing stress)에 의한 기계적 스트레스 때문에 야기하는 유전율의 증가 요소와 분극방향에 따른 쌍극자의 회전에 의한 유전율의 감소 요소에 지배를 받고 있다.⁽⁵⁾ 쌍극자의 스위칭과 전왜에 의한 스트레스는 결정구조에서 분극 전계방향으로 응축압력을 받고, 분극 전계방향에 수직한 방향으로 장력을 받는다. 이는 Bussem 이론에 기초한 것이다.⁽⁷⁾ 또한, 쌍극자의 회전에 의한 유전율의 감소는 일반적으로 단결정 물질에서 전계방향과 수직한 방향으로 쌍극자가 배향했을 때 유전율이 높아짐을 알 수 있으므로, 분극 후 쌍극자가 전계방향으로 배향하면 유전율이 감소한다. 이로 인해, Ti rich쪽에서의 90°와 180°의 정방정상에서는 결정의 스트레스가 쌍극자의 회전보다 더욱 지배적으로 작용하기 때문에 분극 후 유전율이 증가하고, Zr rich쪽의 능면정상에서는 쌍극자의 회전이 결정의 스트레스보다 더욱 지배적으로 유전율에 작용하기 때문에 유전율의 감소한다.

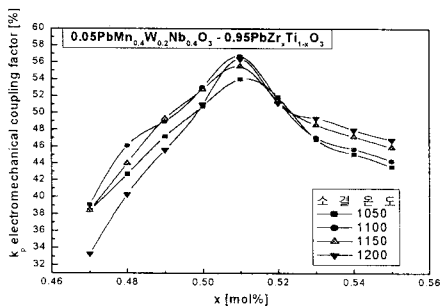


Fig. 1 k_p changes according to the ratio of x

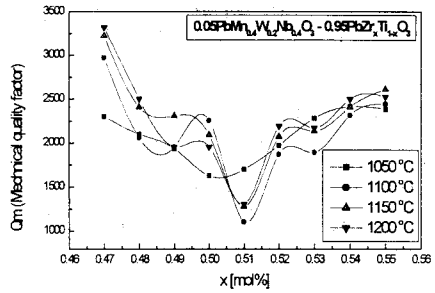


Fig. 2 Q_m changes according to the ratio of x

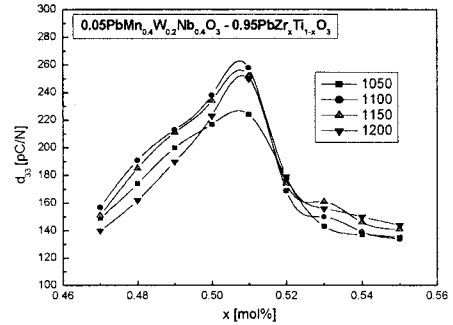


Fig. 3 d_{33} changes according to the ratio of x

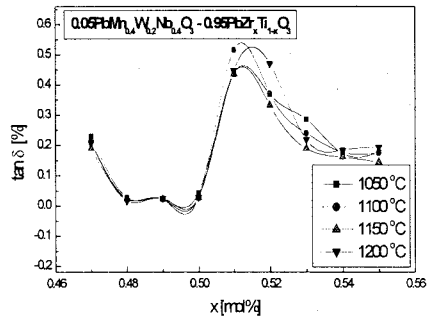


Fig. 4 $\tan \delta$ change according to the ratio of x

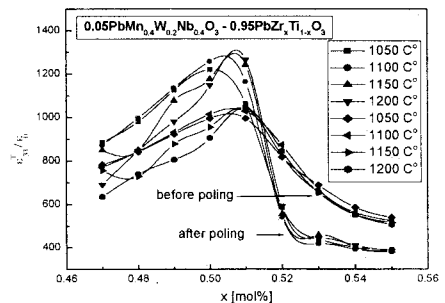


Fig 5 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_{33}$ changes according to the ratio of x

3.2 XRD 분석에 의한 결정 상전이 거동

소결된 0.05PbMn_{0.4}W_{0.2}Nb_{0.4}O₃-0.95PbZr_xTi_{1-x}O₃ 시편에서 x 의 값을 변화시키면서 X-선 분석을 통하여 각 조성의 결정 구조를 확인하고 상경계 영역을 찾고자 하였다. PZ는 상온에서 사방정상이지만 다른 물질과 고용체를 이룰 경우 쉽게 능면정상으로 바뀐다고 알려져 있는데 이는 Pb(Ti, Zr)O₃, PNN-PZ-PT, KBT-PZ

등에서 실험적으로 확인된 사실이다. 그리고, PT는 강 유전체 정방정계의 결정 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.⁽⁶⁾

위의 사실과 실험 결과 Fig. 6을 보면, x의 값이 증가할수록 (200), (211) 회절선에서 분리된 정방정계(Tetragonal) 회절선에서 x=0.52에서 명백히 회절선의 분리가 사라지면서 능면정계(Rhombohedral)의 결정의 회절선을 보여주고 있다. 이 사실로부터 x=0.51와 x=0.52사이에서 결정구조의 상전이가 발생함을 알 수 있다.

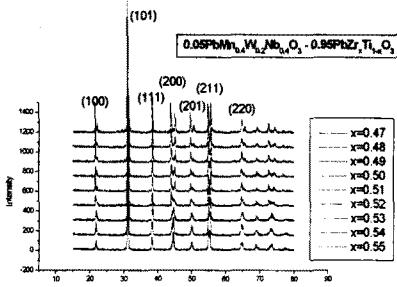


Fig. 6 XRD according to the ratio of x

4. 결 론

0.05PbMn_{0.4}W_{0.2}Nb_{0.4}O₃-0.95PbZr_xTi_{1-x}O₃ 조성에서 x의 함량을 변화시키면서 측정 한 전기기계 결합 계수(k_p), 기계적 품질 계수(Q_m), 압전 정수(d₃₃), 유전 손실(tan δ) 및 유전율(ε_{T33}/ε₀) 등의 압전, 유전 특성을 확인한 결과 k_p, d₃₃과 ε_{T33}/ε₀ 값은 x의 값이 (0.05PbMn_{0.4}W_{0.2}Nb_{0.4}O₃-0.95PbZr_{0.51}Ti_{0.49}O₃)에서 최대치(k_p:56.5[%], d₃₃:258[pC/N], ε_{T33}/ε₀:1170)를 나타내고 있으며, Q_m값은 최소치(1130)를 보여주고 있다. 이 결과는 순수 PZT의 MPB(Morphotropic Phase Boundary)인 53/47과 비교해 볼 때, PbTiO₃ 쪽으로 이동함을 볼 수 있다.

tan δ는 x=0.51일 때 가장 높게 나타나고, x값이 증가하는 능면체쪽이 정방정계 쪽보다 다소 높게 나타나고 있다. 이는 x=0.51일 때의 MPB영역에서는 정방정계와 능면정계의 결정의 혼재되는 결정 상전이 영역이므로 분역벽의 이동도가 매우 자유로워짐으로써 유전 손실(tan δ)값이 상승하는 것 같다. 능면정계와 정방정계에서도 마찬가지로 현상이 발생하고 있다.

분극 전·후의 유전율은 결정 구조적으로 정방정계와 능면정계에서 확연한 차이를 보이고 있다. 먼저, 정방정계에서는 분극전보다 분극 후 그 유전율의 상승을 볼 수 있었고, 능면정계에서는 분극 후 유전율이 분극전의 것보다 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 쌍극자(dipole)의 스위칭과 기계적 스트레스를 야기하는 전왜 현상(electrostriction inducing stress)사이의 효과(유전율의 증가 요소)와 분극방향에 따른 쌍극자의 회전(유전율의 감소 요소)에 영향에 의한 것이다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. M. Herbet, "Ceramic Dielectrics and Capacitors", Electrocomponent Science Monographs, Vol. 6, Gordon and Breach, NY, 1985
- [2] R. M. V. Rao, A. Halliyal, and A. M. Umarji, "Perovskite Phase Formation in the Relaxor System [Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃]_{1-x}[Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃]_x", J. Am. Ceram. Soc., 79(1) 257-60(1996)
- [3] 電子材料工業會, "壓電セラミクスとその應用" 電波新聞社.

- [4] 剛崎 清, セラミック強誘電體工學, 學獻社, pp. 71-80, 1982.
- [5] 정훈택, "PZT 요업체에서 잔류응력에 대한 모델링과 이의 물리적 특성에 미치는 영향", 한국과학기술원(1989)
- [6] B. Jaffe, W. R. Cook, "PIEZOELECTRIC CERAMICS", Academic Press(1971)
- [7] W. R. Buessem, L.E.Cross, and A.K. Goswami, J. Am. Ceram. Soc., 49, 33(1966)